MOLYBDENUM PLATE AND ITS PRODUCTION

Patent Number: JP63157832
Publication date: 1988-06-30
Inventor(s): TAKEBE KATSUTSUGU; others: 01
Applicant(s): TOKYO TUNGSTEN CO LTD
Requested Patent: ☐ JP63157832
Application Number: JP19860301781 19861219
Priority Number(s):
IPC Classification: C22C27/04; C22F1/18
EC Classification:
Equivalents: JP2095138C, JP5049736B

Abstract

PURPOSE:To improve workability and to reduce a deformed amount in a high temp., by incorporating a specific ratio of lanthanum or a lanthanum oxide into Mo.
CONSTITUTION:An ingot to be a starting material in the case of manufacturing a Mo plate is formed by subjecting Mo powder doped with, for example, 0.1-2.0wt% La or the La oxide to hydrogen reduction to execute press sintering; at that time, the crystal of the ingot has a microscopic dope hole contg. a doping agent by an activating effect by the dope of La and the crystal particle becomes to a coarse one. Said ingot is subjected to hot forging or hot working to the thickness direction at >=80% working rate and the doping agent is arranged toward the vertical direction against the plate thickness direction. The pre-coarsened crystal particle becomes to a slenderly grown one, does not become to an isometric fine crystal even if placed in a high temp. state, and furthermore, the growth of the particles toward the plate thickness direction is controlled by the doping agent arranged toward the above-mentioned direction. The Mo plate having the little deformed amount is thus obtd. even placed in the high temp. state.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

特許文献2

⑲日本国特許庁（JP）　⑪特許出願公告

⑫特 許 公 報（B2）　平5－49736

㊿Int.Cl.5　識別記号　庁内整理番号　㉔㊹公告　平成5年(1993)7月27日

C 22 C 27/04　102　6919－4K

C 22 F 1/18　C　9157－4K

発明の数 2 （全4頁）

㊿発明の名称　モリブデン板とその製造方法

審判 平2－14475　㉑特願 昭61－301781　㉟公開 昭63－157832

㉒出願 昭61(1986)12月19日　㊸昭63(1988)6月30日

㉗発明者　武部　克嗣　富山県富山市岩瀬古志町2番地　東京タングステン株式会社富山工場内

㉗発明者　遠藤　求　富山県富山市岩瀬古志町2番地　東京タングステン株式会社富山工場内

㉑出願人　東京タングステン株式会社　東京都千代田区鍛冶町二丁目6番1号

㉔代理人　弁理士　後藤　洋介　外2名

審判の合議体　審判長　長瀬　誠　審判官　足立　法也　審判官　唐戸　光雄

㊻参考文献　特開　昭59－177345（JP，A）

㊼特許請求の範囲

1　0.1～1.0重量％（1.0は含まず）のランタン酸化物、残部がモリブデンからなり、実質的に一定方向に伸長してなる組織を有し、高温における変化量の少ないモリブデン板。

2　0.1～1.0重量％（1.0は含まず）のランタン酸化物、残部がモリブデンからなるインゴットを準備する準備工程と、該インゴットの厚みに対して80％以上の総加工率で加工させ、前記ランタン酸化物を板厚方向と実質的に垂直方向に配列させる加工工程とを有し、前記インゴットの結晶粒子の平均粒径が、0.5～10.0㎛であることを特徴とするモリブデン板の製造方法。

3　特許請求の範囲第2項記載のモリブデン板の製造方法において、前記加工工程における加工は、熱間鍛造加工又は、熱間加工であることを特徴とするモリブデン板の製造方法。

発明の詳細な説明

［産業上の利用分野］

本発明は、一般構造材、高温炉用、核燃料焼結ボート、核融合炉用材料、電子管材料等に使用されるモリブデン板とその製造方法に関する。

［従来の技術］

一般に、粉末冶金法で製造されるモリブデン板は、純モリブデンによつて製造され、このモリブデン板の再結晶開始温度は約1000℃である。

よつて、斯る純モリブデンからなるモリブデン板は、1000℃以上の高温で使用されると、等軸の再結晶粒子となり、板材の脆化が生じ、また、高温状態の荷重負荷に対し容易に変形してしまう問題があつた。

そこで、高温において変形し易いという上述の欠点を補うモリブデン材料として、従来は、アルミニウム、カリウム、ケイ素等を含有したモリブデン材料が用いられていた。

［発明が解決しようとする問題点］

しかしながら、従来のモリブデン材料は、その製造過程において、高い加工率を必要とし、且つ、加工性が悪いため、歩留りが低く作業性も悪く、結果として、高価な製品となつてしまい製造上の問題となつていた。

そこで、本発明の技術的課題は、上記欠点に鑑み加工性及び歩留りに優れ、高温状態の荷重負荷に対しても、変形量の少ない使用性の優れたモリブデン板とその製造方法を提供することである。

［問題点を解決するための手段］

本発明によれば、0.1～1.0重量％（1.0は含まず）のランタン酸化物、残部がモリブデンからなり、実質的に一定方向に伸長してなる組織を有し、高温における変化量の少ないモリブデン板が得られる。

また、本発明によれば、0.1～1.0重量％（1.0は含まず）のランタン酸化物、残部がモリブデンからなるインゴットを準備する準備工程と、該インゴットの厚みに対して80％以上の総加工率で加工させ、前記ランタン酸化物を板厚方向と実質的に垂直方向に配列させる加工工程とを有し、前記インゴットの結晶粒子の平均粒径が、0.5～10.0㎜であることを特徴とするモリブデン板の製造方法が得られる。

また、本発明によれば、前記モリブデン板の製造方法において、前記加工工程における加工は、熱間鍛造加工又は、圧延加工の少なくとも一種であることを特徴とするモリブデン板の製造方法が得られる。

すなわち、本発明によれば、モリブデン板を製造する場合の出発原料となるインゴットは、たとえば、0.1～1.0重量％（1.0は含まず／以下、同様とする）のランタン酸化物をドーブした酸化モリブデン粉末に水素還元を施し、プレス、焼結して形成される。

本発明は、ランタン酸化物を0.1～1.0重量％ドーブすることにより、インゴットの結晶粒径が従来のドーブしない純Moの場合の20～50μmに比べて、著しく粗大な0.5～10㎜となることを見出だして完成したものである。

ランタン酸化物のドーブによるインゴットの結晶粒径の粗大化の機構は、種々のものが考えられるが、焼結してインゴットを作製する過程において、酸化物生成自由エネルギーが負の大きい値をとるランタンが、酸素と結合して、ランタン酸化物となるため、モリブデン粉末の焼結性を阻害する粉末表面の酸素を除去し、モリブデン粉末の焼結性を促進するためであると推察される。

このように、ランタン酸化物を含み且つ予め粗大化させた結晶粒径を有するインゴットに、その厚さ方向に80％以上の加工率で熱間及び温間の鋳造及び又は圧延加工を施すと、板厚方向と垂直方向にランタン酸化物を配列させると同時に予め粗大化した結晶粒子は、細長く成長した粒子となる。この加工による結晶粒子の板厚方向と垂直方向への延伸に伴い、インゴット中のランタン酸化物も延伸、切断が繰り返され、ドーブ剤が微小化すると同時に配列するものである。

細長く成長した粒子は、高温状態に置かれても、等軸の微細結晶とはならず、しかも、80％の加工率により板厚方向に垂直に配列したドーブ剤によつて、板厚方向への粒成長が抑制されることから、高温状態に置かれた場合でも、変形量の非常に少ない、高品質のモリブデン板が得られる。

ここで、微小ドーブ孔とは、インゴット（焼結体）内に細かく分散したランタン酸化物の所在場所であり、破面観察を行うと孔のように見える。

また、粗大化の機構は、種々のものが考えられるが、焼結してインゴットを生成する過程において、酸化物生成自由エネルギーが、負の大きい値をとるランタンが、酸素と結合して、ランタン酸化物となるため、モリブデン粉末の焼結性を阻害する粉末表面の酸素を除去し、モリブデン粉末の焼結性を促進するためであると推察される。

次に、ドーブ剤の配列は、加工（鍛造又は圧延）による結晶粒子の板厚方向と垂直方向への延伸に伴い、インゴット中のランタン酸化物も延伸し切断（分断）される。この加熱、加工の繰り返しによつて、延伸、切断が繰り返され、微細化すると同時に配列するものである。

また、本発明において、ランタン酸化物のドーブ量を限定したのは、0.1％未満では、十分な特性が得られず、1.0％を越えると、硬さが増し、加工中に割れが生じやすく、歩留まりの大幅な低下と加工途中での切断・研磨という過大な工数増加となるからである。また、ドーブ量が多くなると、逆に、ドーブ剤が弊害となり、再結晶後の組織にムラが生じ、高温状態におかれた場合でも、変形量の非常に少ない細長く成長した結晶粒子にするための加工が困難となるからである。

換言すれば、本発明において、その総加工率を80％以上としたのは、80％以上の高い総加工率により初めてドーブ剤は所定方向に配列され、その結果、高温状況下で、実質的に一定方向に伸長してなるインターロツキング構造を呈する粗大化結晶粒子が得られるからである。

さらに、本発明において、高い総加工率に対して、ドーブ剤を0.1～1.0重量％と低濃度に規定す

るのは、これ以上の重量%では、平行に配列せしめる高加工率を施すと、割れやカケが生じてしまい、その結果、所定方向にドープ剤を配列させることも不可能となるからである。

なお、モリブデン板中のランタンはランタン酸化物として存在している。このことはEPMA分析により、ランタンおよび酸素の存在を確認するとともに、同じ場所に共存していたことより推察でき、また、X線回折による測定結果からもランタン酸化物と特定されるピークが検出された。

［実施例］

本発明の実施例について図面を参照して説明する。

まず、準備工程において、0.1～1.0重量%のランタン酸化物をドープした酸化モリブデン粉末に水素還元を施し、プレス、焼結して形成されたインゴットを準備した。

次に、準備工程において、インゴットに加工率をそれぞれ変えた熱間鍛造加工、および又は熱間圧延加工を施した。

このようにして得られた、例えば、厚さ3㎜、幅30㎜、長さ120㎜のモリブデン板について、変形試験をおこなつた。モリブデン板上に約1.5㎏の荷重を載せて、水素雰囲気中の電気炉内で、1800℃、10時間加熱した。

変形試験の結果を表1及び表2に示す。

第　1　表

	ランタン酸化物重量%	熱間鍛造加工率%	総加工率%	変形量㎜
1	0.1	67	90	4
2	0.1	－	90	5
3	0.5	67	90	2
4	0.5	－	90	3
a	－	92	98	>15
b	－	83	95	>15
c	－	67	90	>15
d	－	－	90	>15

第　2　表

	ランタン酸化物重量%	熱間鍛造加工率%	総加工率%	変形量㎜
1	0.1	50	85	5
2	0.1	83	95	5
3	0.1	92	98	3
4	0.5	50	85	3
5	0.5	83	95	2
6	0.5	92	98	1
a	－	50	85	>15
b	－	83	95	>15
c	－	92	98	>15

なお、ここで表中の熱間鍛造加工率とは、$(t_0-t)/t_0\times100$(%)で表され、t_0はインゴットの板厚、tは熱間鍛造加工後のモリブデン板の厚さである。総加工率とは、$(t_0-T)/t_0\times100$(%)で表され、Tは熱間鍛造加工後に圧延加工をさらに施した後のモリブデン板の厚さである。因みに、比較例として、純モリブデンからなるインゴットを用いて製造されたモリブデン板の変形試験結果（a～d）を各表の下段に掲げている。

その結果、表1に示される通り、ランタン酸化物を0.1～1.0%の範囲で含有させた本発明に係るモリブデン板（1～4）は、鍛造加工及び圧延加工或いは圧延加工のみでも、変形量が極めて少ないことが認められる。

表2においても、同様に、ランタン酸化物を0.1～1.0%の範囲で含有させた本発明に係るモリブデン板（1～6）は、総加工率が比較例に比べて低くても、変形量の極めて少ないモリブデン板が得られることが分る。

なお、第1表および第2表に示したインゴットの厚さは、それぞれ異なるが、総加工率を加えた後の最終板厚が3㎜になるようにサイズ設定した。したがつて、総加工率とその時のインゴットの厚さは、下記の通りである。

第　1　表

総加工率	インゴットの厚さ
90%	30㎜
95%	60㎜
98%	150㎜

第　2　表

総加工率	インゴットの厚さ
85%	20㎜
95%	60㎜
98%	150㎜

［発明の効果］

以上の説明のとおり、本発明によれば、0.1〜1.0%のランタン酸化物のドープにより予め粗大化させた結晶粒子を有するインゴットを、その厚さ方向に80%以上の加工率で熱間鍛造又は圧延加工を施して、ドープ剤を板厚と垂直方向に配列させることにより、実際の使用中の高温状態において、板厚方向への粒成長が抑制されたモリブデン板が得られ、加工性及び歩留りに優れ、高温状態の荷重負荷に対しても、変形量の少ない使用性の優れたモリブデン板とその製造方法を提供することができる。